

539,807

() 許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 8 日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/056734 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 41/16, 43/20 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/013314
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎化成工業株式会社 (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋3丁目8番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 浩幸 (HONDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒210-0826 神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1号 川崎化成工業株式会社内 Kanagawa (JP). 中野 宏規 (NAKANO, Hiroki) [JP/JP]; 〒210-0826 神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1号 川崎化成工業株式会社内 Kanagawa (JP). 沼田 繁明 (NUMATA, Shigeaki) [JP/JP]; 〒210-0826 神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1号 川崎化成工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ANTHRACENE DIETHER

(54) 発明の名称: アントラセンジエーテルの製造方法

(57) Abstract: An industrially advantageous process by which a high-purity anthracene diether can be produced in a high yield. An aqueous medium containing an alkali salt of 9,10-anthracenediol is added to an organic solvent containing an etherifying agent in the presence or absence of a quaternary ammonium compound or quaternary phosphonium compound to etherify the diol compound. Thus, an anthracene diether is produced.

(57) 要約: 高純度のアントラセンジエーテルを、高収率で製造することができる、工業的に有利な製造方法を提供する。第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下又は非存在下に、エーテル化剤を含有する有機溶媒に、9, 10-アントラセンジオールのアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して、エーテル化反応をさせてアントラセンジエーテルを製造する。

WO 2004/056734 A1

明 細 書

アントラセンジエーテルの製造方法

技術分野

本発明は、アントラセンジエーテルの製造方法に関する。さらに詳しくは、紫外線などのエネルギー線を光源とする光硬化性組成物の増感剤として有用なジアルコキシアントラセン、特に、9, 10-ジプロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセンなどのようなジアルコキシアントラセンや、9, 10-ジフェノキシアントラセンのようなジアリールオキシアントラセンの製造方法に関する。

背景技術

従来、9, 10-ジアルコキシアントラセンの製造方法としては、例えば、U. Seitz et al., Synthesis, 686-688 (1986) に記載されているように、アントラセンジオン化合物を還元アルキル化させる製造方法が知られている。この刊行物に記載の方法は、水と塩化メチレンとを混合した二相溶媒系で、還元剤としてヒドロサルファイトを、アルキル化剤として沃化メチルを用いる方法である。しかしながら、この刊行物に記載の方法によると、溶媒の塩化メチレンによる環境汚染の懸念があり、さらには高価なアルキル化剤を用いるなど、工業的に有利な方法であるとは言い難い。

さらに、特開 2000-119208 号公報に、アントラセンジオン化合物を、アルコール媒体中で、還元剤としてヒドロサルファイト、アルキル化剤としてジエチル硫酸を用いて還元アルキル化する方法が記載されている。しかしながら、本発明者らの実験によれば、この刊行物に記載の方法によってジプロポキシアントラセンを合成する際、アルキル化剤としてジプロピル硫酸又は臭化プロピルを使用すると、副生物が多く、目的物のジプロポキシアントラセンを得ることができなかった。また、アルキル化剤として臭

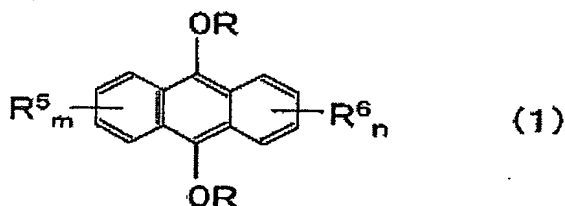
化ブチルを使用した場合にも、ジブトキシアントラセンを得ることはできなかった。

本発明者らは、かかる状況にあって、ジアルコキシアントラセン、特に 9, 10-ジプロポキシアントラセンや 9, 10-ジブトキシアントラセンなどの高純度のアントラセンジエーテルを、高収率で工業的に有利に製造する方法を提供することを目的として鋭意検討の結果、本発明を完成するに至ったものである。

発明の開示

上記課題を解決するため本発明者は、鋭意努力した結果、以下の要旨からなる本発明に到達した。

(1) エーテル化剤と 9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を反応させてアントラセンジエーテルを製造するにあたり、エーテル化剤を含有する有機溶媒に、9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させることを特徴とする、次式 (1)



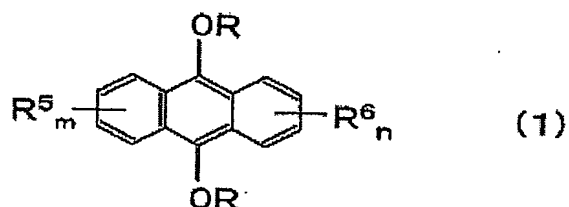
(式中、Rはアルキル基、アリル基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R⁵及びR⁶はエーテル化に対して不活性な置換基であり、m及びnは0～4の整数を表す。)で表されるアントラセンジエーテルの製造方法。

(2) エーテル化剤が、硫酸ジアルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール又はハロゲン化アリルから選ばれたものである上記(1)に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

(3) 有機溶媒が極性溶媒から選ばれたものである上記(1)又は(2)に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

(4) 極性溶媒が非プロトン性極性溶媒から選ばれたものである上記(3)に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

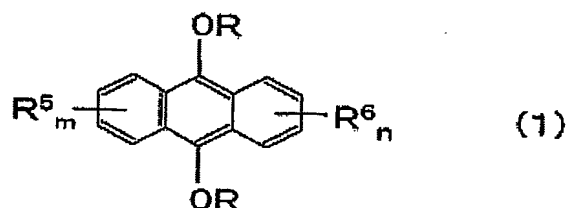
(5) エーテル化剤と9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を反応させてアントラセンジエーテルを製造するにあたり、第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下、エーテル化剤を含有する有機溶媒と、9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体とを混合して反応させることを特徴とする、次式(1)



(式中、R、R⁵、R⁶、m及びnは、上記の定義と同じ。)で表されるアントラセンジエーテルの製造方法。

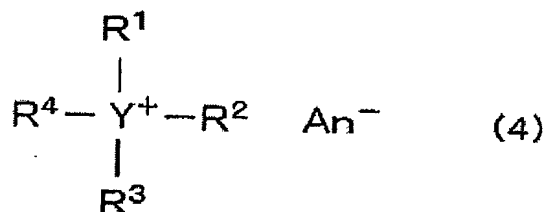
(6) エーテル化剤を含有する有機溶媒に、9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させる上記(5)に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

(7) エーテル化剤と9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を反応させてアントラセンジエーテルを製造するにあたり、第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下、ハロゲン化アルキルに、9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させることを特徴とする、次式(1)



(式中、R、R⁵、R⁶、m及びnは、上記の定義と同じ。)で表されるアントラセンジエーテルの製造方法。

(8) 第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物として、下式(4)

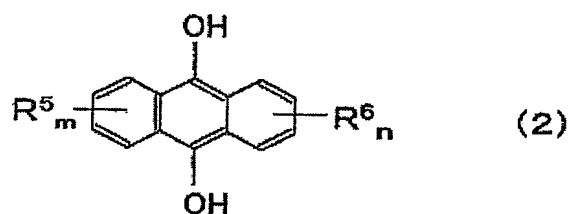


(式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに独立的にそれぞれ低分子又は高分子の有機基、殊に置換されていないか又は置換されているアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、Yは窒素原子又はりん原子であり、そして An^- は陰イオンである)で表される第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物を使う上記(5)、(6)又は(7)に記載の方法。

発明の実施の形態

本発明に係る第1の実施態様としては、エーテル化剤を含有する有機溶媒に、9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させる方法である。

9, 10-アントラセンジオール化合物は、下式(2)

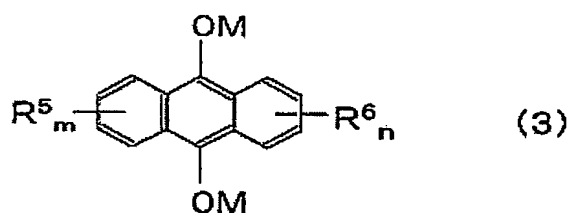


(式中、上式(1)と同じく、 R^5 及び R^6 はエーテル化に対して不活性な置換基であり、m及びnは0～4の整数を表す。)で表され、対応する9, 10-アントラセンジオン化合物を還元することによって得られる。

置換基 R^5 及び R^6 は、本発明方法のエーテル化反応に対して不活性な置換基であり、具体的には、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基又はハロゲン基などが挙げられる。m及びnは芳香環に

結合するこれらの置換基の数を表し、0～4の整数、好ましくは0～2の整数である。

アルカリ性作用剤を含有する水性媒体中、9, 10-アントラセンジオール化合物は、式(3)



(式中、 R^5 、 R^6 、 m 及び n は、前式(2)と同じ意味であり、 M はアルカリ金属を表す。)で表される9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩として溶解している。アルカリ性作用剤としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどが挙げられ、9, 10-アントラセンジオール化合物に対し、好ましくは2モル倍以上、さらに好ましくは、2.2～3モル倍用いる。水性媒体とは、水その他、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール又はこれら低級アルコールと水との混合媒体、もしくはテトラヒドロフラン、ジオキサン等の水溶性エーテル又はこれら低級水溶性エーテルと水との混合媒体を意味する。9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩の溶解度は、置換基の種類により異なるが、水溶液の場合、好ましくはおおむね5～30重量%の濃度の溶液が選ばれる。

9, 10-アントラセンジオン化合物を還元する方法としては、(1)アルコールなどの溶媒中で、水素化触媒の存在下に水素還元する方法、(2)水性媒体中ハイドロサルファイトを用いて還元する方法、などが挙げられる。上記(2)の方法では、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性化合物の存在下に還元することによって、そのまま9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を得ることができるので好ましい。さらには、(3)9, 10-アントラセンジオンを、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンのアルカリ性化合物の溶液で還元し、アントラセンジオールのアルカリ塩

を製造する方法（特開平 9 - 1 6 9 8 2 号公報参照）、などが挙げられる。この (3) の方法によれば、還元を使用した 1, 4 - ジヒドロ - 9, 10 - ジヒドロキシアントラセンがアントラセンジオールとなるので、使用後の還元剤を除去する必要がなく好ましい。

本発明におけるエーテル化剤としては、以下に記載するアルキル化剤、アリール化剤、アリル化剤などが挙げられる。すなわち、アルキル化剤としては、硫酸ジエチル、硫酸ジプロピルなどの硫酸ジアルキル、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチルなどのハロゲン化アルキルが挙げられる。アリール化剤としては、プロモベンゼン、クロルベンゼン、p - クロルトルエン、p - ブロモトルエン、m - ブロモトルエン、m - クロルトルエン、 α - クロロナフタレン、 α - ブロモナフタレン、 β - クロロナフタレン、 β - ブロモナフタレンなどのハロゲン化アリールが挙げられる。また、アリル化剤としては、臭化アリル、塩化アリル、塩化メタリルなどのハロゲン化アリルが挙げられる。その他のエーテル化剤としては、ヒドロキシエチル化には 2 - ブロモエタノール、メトキシエチル化には 2 - ブロモエチルメチルエーテルが挙げられる。

これらエーテル化剤のうち、反応性等の面から好ましくは、硫酸ジアルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール又はハロゲン化アリルが挙げられ、特に好ましくは臭化プロピルや臭化ブチル等のハロゲン化アルキルが挙げられる。これらエーテル化剤は、原料の 9, 10 - アントラセンジオール化合物のアルカリ塩に対し、2 モル倍以上とするのが好ましく、なかでも 2 ~ 5 モル倍の範囲とするのが望ましい。2 モル倍よりも少ないと未反応が増加し、5 モル倍より過剰の場合、副反応が増加するので好ましくない。

本発明における、上記エーテル化剤を含有させる有機溶媒としては、エーテル化剤を安定に溶解することのできる溶媒であればいずれも使用できるが、特に極性溶媒が好ましい。極性溶媒としては、非プロトン性極性溶媒又はプロトン性極性溶媒が挙げられるが、非プロトン性極性溶媒がより好ましい。

非プロトン性極性溶媒としては、次のものが挙げられる。すなわち、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジプロピルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジプロピルアセトアミド、N，N-ジメチルプロピオン酸アミド等のC1～C3-カルボン酸のN，N-ジ-C1～C2-アルキルアミド類、N-メチルピロリドン等の環状のN-アルキルカルボン酸アミド類、N-ホルミルホリン、N-ホルミルピペリジン等の環状のN-ホルミル化合物、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド類、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド等のスルホキシド類、テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素類、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、トリオキサン等の環状エーテル類、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のアセタール類、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類が挙げられる。

一方、プロトン性極性溶媒としては、次のものが挙げられる。すなわち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール等のグリコール類が挙げられる。

これらの極性溶媒の中で特に好ましくは、沸点が60℃以上の非プロトン性極性溶媒であり、N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

これらの有機溶媒の使用量は、通常原料の9，10-アントラセンジオー

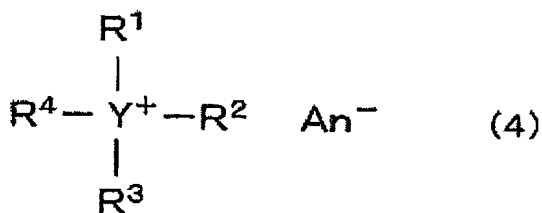
ル化合物のアルカリ塩に対し、1.5～10重量倍が適当である。

本発明のアントラセンジエーテルを製造する第1の実施態様においては、上記エーテル化剤を含有する有機溶媒に、上記9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加してエーテル化の反応を遂行させて目的物質のアントラセンジエーテルを得る。エーテル化の反応を効率的に進行させるには、これら原材料の添加順序が重要である。すなわち、添加順序を変えて、9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩の水溶液に、エーテル化剤含有有機溶媒を添加した場合には、副反応が進行し、目的とするアントラセンジエーテルの収率が低下するので好ましくない。

本発明におけるエーテル化反応の温度は、前記9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩の水溶液が凍結しない0度以上、常圧下では溶媒に溶解するエーテル化剤の沸点以下の温度で行うのが好ましい。温度が20度以下であると、エーテル化の反応が進み難く、80度以上であると副反応が進みやすくなるため、20～80度の範囲で選ぶのが好ましい。

本発明のアントラセンジエーテルを製造する第2の実施態様としては、上記エーテル化剤を含有する有機溶媒と上記9,10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を混合して反応させるに際し、第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下に反応させる方法である。

本反応に好ましい第4級アンモニウム化合物や第4級ホスホニウム化合物としては、下式(4)



(式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに独立的にそれぞれ低分子又は高分子の有機基、殊に置換されていないか又は置換されているアルキル基、シクロアルキル基又

はアリール基であり、Yは窒素原子又はりん原子であり、そして $A n^{-}$ は陰イオンである)で表される第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物である。

特に満足なものであることがわかった化合物は、上記の与えられた式中 $Y = N$ で、 R^1 、 R^2 、及び R^3 、が互いに独立にそれぞれC1～C18-アルキル基であり、そして R^4 はC1～C18-アルキル基又はフェニル基である第4級アンモニウム化合物である。

適当なアルキル基は例えば、C1～C18-アルキル基例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基若しくはオクタデシル基のようなもの、又はヒドロキシ基、シアノ基若しくはフェニル基で置換されたC1～C18-アルキル基例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-シアノエチル基又は2-フェニルエチル基のようなものである。適当な $R^1 \sim R^4$ のシクロアルキル基は特にC5～C6シクロアルキル基、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基、そしてC1～C4-アルキル基によって置換されたフェニル基である。陰イオン $A n^{-}$ はことにハロゲン化物イオンで特に塩素イオン又は臭素イオン、並びに硫酸水素イオンである。

本発明に使うことができる第4級アンモニウム化合物は、例えば次のようなものである。テトラブチルアンモニウムブロミド又はクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、n-ヘキサデシルトリブチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリヘキシルアンモニウムブロミド、ベンジルトリオクチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨーダイド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、N-ドデシルピリジニウムブロミド、シクロヘキシルトリエチルアンモニウムブロミド、n-ドデシルトリエチルアンモニウムブロミド、n-オクチルトリブチルアンモニウムブロミド、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、n-ヘキサデシルトリエチルアンモニウムブ

ロミド、*n*-ヘキサデシルトリプロピルアンモニウムブロミド、*n*-ドデシルーピスー(β-ヒドロキシエチル)-ベンジルアンモニウムクロリド及び *n*-ヘキサデシルトリ- (β-ヒドロキシエチル)-アンモニウムクロリド。適当なホスホニウム塩は例えば、*n*-ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド及びトリオクチルエチルホスホニウムブロミドである。これらのうち、特に好ましいものは、テトラブチルアンモニウムブロミド又はテトラブチルアンモニウムクロリド、*n*-ヘキサデシルトリブチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド又はクロリド、又はトリオクチルメチルアンモニウムブロミド又はクロリドである。

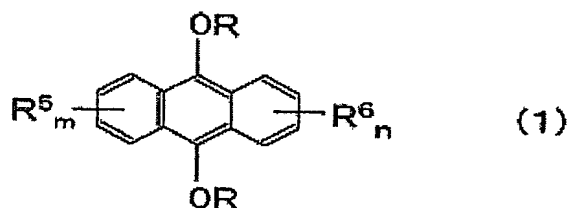
本発明におけるこれら第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の使用量は幅広い範囲内で変えることができるが、9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩1モルに対し、好ましくは0.001~10倍モル、特に好ましくは0.01~1倍モルである。過剰に使用するものは、経済的に不利になるので好ましくない。

第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下に反応させる方法としては、上記のエーテル化剤を含有する有機溶媒に第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物を添加し、9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を溶解している水性媒体を混合して反応させる方法が挙げられる。本発明で各反応剤の混合の順序はいずれも採用できるが、エーテル化剤を含有する有機溶媒に、第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物を所定量添加した後、9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を溶解している水性媒体を添加する方法が好ましい。この第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物を用いる方法では、エーテル化反応が速やかに進行し、副生成物の生成が押えられる等の好ましい効果が得られる。特に水混和性の乏しい有機溶媒を使用する場合には、例えば、テトラブチルアンモニウムブロマイドのような相

間移動触媒の存在下に、エーテル化の反応を行わせるとエーテル化の反応生成物が有機溶媒に抽出されるため、反応生成物の分離が容易で工業的には好ましい方法と言える。この水混和性の乏しい有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系有機溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系有機溶媒、又はクロロホルム、ジクロルメタンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶媒などが挙げられる。

さらに、本発明のアントラセンジエーテルを製造する第3の実施態様としては、特定のエーテル化剤を使用する場合に、有機溶媒を使わずに反応させる方法が挙げられる。すなわち、エーテル化剤としてハロゲン化アルキル等を用いる場合、第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下、有機溶媒を使用せずに、ハロゲン化アルキルに上記9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加してエーテル化反応を行わせてアントラセンジエーテルを製造する方法である。例えば、臭化ブチル等の臭化アルキルを過剰に用いて第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下、上記9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させる方法が挙げられる。

本発明に係る製造方法によるときは、下記式(1)



(式中、Rはアルキル基、アリル基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、 R^5 及び R^6 はエーテル化に対して不活性な置換基であり、*m*及び*n*は0～4の整数を表す。)で表されるアントラセンジエーテルが得られる。置換基Rのアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、好ましくは1～4のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブ

チル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基などが挙げられる。アリル基としては、アリル又は2-メチルアリルなどが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ナフチル基又はビフェニル基などが挙げられる。

ヒドロキシアルキル基としては、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-メチル-2-ヒドロキシエチル基、2-エチル-2-ヒドロキシエチル基が挙げられる。アルコキシアルキル基としては2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、2-エトキシエチル基、3-エトキシプロピル基などが挙げられる。

置換基R⁵及びR⁶は、本発明方法のエーテル化反応に対して不活性な置換基であり、具体的には、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基のほか、ハロゲン原子などが挙げられる。

本発明で製造される、前記式(1)で表されるアントラセンジエーテルの具体例としては、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-(4-メチルペンチル)-9,10-ジエトキシアントラセン、2-(4-メチル-3-ペンテニル)-9,10-ジエトキシアントラセン、2,3-ジエチル-9,10-ジエトキシアントラセンのようなジアルコキシアントラセン、9,10-ジフェノキシアントラセン、9,10-ジ(p-トリルオキシ)アントラセン、9,10-ジナフチルオキシアントラセンのようなジアリールオキシアントラセン、9,10-ジアリルオキシアントラセン、9,10-ジ(2-メチルアリルオキシ)アントラセンのようなジアリルオキシアントラセン、9,10-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、9,10-ジ(2-メトキシエトキシ)アントラセンなどが挙げられる。

本発明に係る製造方法によって得られる前記式(1)で表されるアントラセンジエーテル、特にジアルコキシアントラセンは、紫外線などのエネルギー

一線を光源とする光硬化性組成物の増感剤として有用である。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下の記載例によって限定されるものではない。以下の例において、%は特に記載がない限り重量%を意味する。

実施例 1

攪拌機、温度計、加熱ジャケット、仕込み口などを装備した容量が300ミリリットルの三ツ口フラスコに、30%水酸化ナトリウム水溶液32gに水57gを仕込み、攪拌下、9, 10-アントラセンジオン25gを仕込んで懸濁させ、フラスコ内の空気を窒素で置換した。このフラスコ内容物を攪拌しつつ、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンのナトリウム塩の水溶液130g（アントラセンジオンの濃度として22%）を添加し、内温を85～90℃の範囲で4時間保持し、9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩水溶液を合成した。

攪拌機、温度計、加熱ジャケット、仕込み口などを装備した容量が1リットルのオートクレーブに、ジメチルホルムアミド300gに臭化プロピル（1-ブロモプロパン、以下同じ。）92gを溶解した溶液を仕込み、内温を65℃に昇温して保持した。このオートクレーブに、攪拌下、上記の方法で合成した9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液を、1時間かけて添加した。9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩水溶液の添加終了後、さらに内温を70℃として1時間保持した。その後、内温を30℃に冷却して生成物の結晶を析出させ、結晶を濾過し、100ミリリットルのメタノールで洗浄し、乾燥して生成物を得た。生成物は、融点は93℃で、NMRスペクトルにより、9, 10-ジプロポキシアントラセンであることが確認された。生成物の量は48gであり、9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩に対する収率（以下、単に収率という。）は60モル%であった。

比較例 1

まず、実施例 1 に記載の方法で、9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液を合成した。次に、実施例 1 に記載の方法で使用したオートクレーブに、この 9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液を仕込み、攪拌下、内温を 65℃ に昇温して保持し、臭化プロピル 92 g をジメチルホルムアミド 300 g に溶解した液を 1 時間かけて添加した。臭化プロピルの添加終了後、さらに内温を 70℃ として 1 時間保持した。その後、内温を 30℃ に冷却して結晶を析出させ、実施例 1 と同様の手順で濾過、乾燥して、生成物を得た。しかし、生成物について、NMR スペクトルでは、9, 10-ジプロポキシアントラセンと確認できず、融点も 171℃ であった。NMR で構造を推定すると 9-ヒドロ-9-オキソ-10-ヒドロキシ-10-プロピルアントラセンであった。

実施例 2

まず、実施例 1 に記載の方法で、9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液を合成した。次に、実施例 1 に記載の方法で使用したオートクレーブに、ジメチルホルムアミド 300 g に臭化ブチル（1-ブロモブタン、以下同じ。）108 g を溶解した溶液を仕込み、内温を 65℃ に昇温し保持した。このオートクレーブに、攪拌下、実施例 1 に記載の方法で合成した 9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液を、1 時間かけて添加した。9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液を添加した後、攪拌下、さらに内温を 70℃ として 1 時間保持した。その後、内温を 30℃ に冷却して生成物の結晶を析出させ、結晶を濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して生成物を得た。生成物は、融点は 107℃ で、NMR スペクトルにより、9, 10-ジブトキシアントラセンであることが確認された。生成物の量は 59 g で、収率は、70 モル% であった。

比較例 2

まず、実施例 1 に記載の方法で、9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液を合成した。次に、実施例 1 に記載の方法で使用したオートクレーブに、この 9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶

液を仕込み、攪拌下、内温を65℃に昇温して保持し、臭化ブチル108gをジメチルホルムアミド300gに溶解した液を1時間かけて添加した。臭化ブチルの添加終了後、さらに内温を70℃として1時間保持した。その後、内温を30℃に冷却して結晶を析出させ、実施例1と同様の手順で濾過、乾燥して、生成物を得た。しかし、生成物は、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-アントラセンジオン及びNMRで構造が推定された9-ヒドロ-9-オキソ-10-ヒドロキシ-10-ブチルアントラセンの混合物であった。生成物中の9,10-ジブトキシアントラセンを純度換算すると収率は9モル%であった。

実施例3

攪拌機、温度計、加熱ジャケット、仕込み口などを装備した容量が500ミリリットルの三ツ口フラスコ中、水酸化ナトリウム16gを水80gに溶解し、攪拌下、9,10-アントラセンジオン40gを仕込んで懸濁させ、フラスコ内の空気を窒素で置換した。このフラスコ内容物を攪拌しつつ、1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンのナトリウム塩の水溶液209g（アントラセンジオン濃度として22%）を添加し、内温を95～97℃の範囲で4時間保持し、9,10-アントラセンジオールのナトリウム塩水溶液を得た。

攪拌機、温度計、加熱ジャケット、仕込み口などを装備した容量が300ミリリットルのオートクレーブに、メチルエチルケトン70gに臭化ブチル40g、テトラブチルアンモニウムブロミド1.9gを溶解した溶液を仕込み、内温を65℃に昇温して保持した。このオートクレーブに、攪拌下、上記の方法で合成した9,10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液100gを、3時間かけて添加した。9,10-アントラセンジオールのナトリウム塩水溶液の添加終了後、さらに内温を70℃として1時間保持した。その後、内温を30℃に冷却し、オートクレーブ中にメタノール50mlを加え、生成物の結晶を析出させ、結晶を濾過し、100ミリリットルのメタノールで洗浄し、乾燥して生成物を得た。生成物の量は33gで、9,

10-ジプトキシアントラセンの収率は、90モル%であった。

比較例 3

実施例 3 に記載の方法で、テトラブチルアンモニウムブロミドを加えない事以外は同様な操作を行なったところ、9, 10-ジプトキシアントラセンの収率は、14モル%であった。

実施例 4

実施例 3 に記載の方法と逆の添加方法として、テトラブチルアンモニウムブロミドを加えた9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の水溶液に、メチルエチルケトン70gに臭化ブチル40gを溶解した溶液を3時間かけて添加する事以外は同様な操作を行ったところ、9, 10-ジプトキシアントラセンの収率は、70モル%であった。

実施例 5

実施例 3 に記載の方法で、臭化ブチルのかわりに、ジエチル硫酸を用いた事以外は同様な操作を行ったところ、9, 10-ジエトキシアントラセンの収率は、87モル%であった。

実施例 6

実施例 3 に記載の方法で、臭化ブチルのかわりに、臭化プロピルを用いた事以外は同様な操作を行ったところ、9, 10-ジプロポキシアントラセンの収率は、89モル%であった。

実施例 7

実施例 3 に記載の方法で、有機溶媒のメチルエチルケトンを使用するかわりに、臭化ブチルを57gに増やした事以外は同様な操作を行ったところ、9, 10-ジプトキシアントラセンの収率は、85モル%であった。

実施例 8

実施例 3 に記載の方法で、メチルエチルケトンのかわりに、メチルイソブチルケトンを用いた事以外は同様な操作を行ったところ、9, 10-ジプトキシアントラセンの収率は、82モル%であった。

比較例 4

実施例 3 に記載の方法で、メチルエチルケトンのかわりに、イソプロピルアルコールを用いた事以外は同様な操作を行ったところ、9, 10-ジブトキシアントラセンの収率は、50 モル%であった。

比較例 5

実施例 3 に記載の方法で、メチルエチルケトンのかわりに、オルソキシレンを用いた事以外は同様な操作を行ったところ、9, 10-ジブトキシアントラセンの収率は、43 モル%であった。

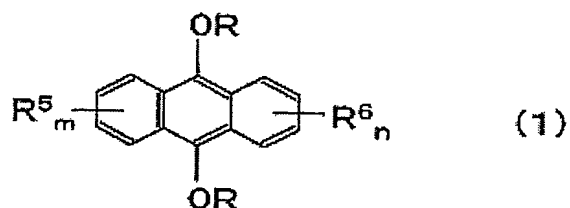
産業上の利用可能性

本発明の製造方法は、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. エーテル化剤としてジアルキル硫酸の他、工業的に安価なハロゲン化アルキルなどを使用して目的のアントラセンジエーテルを工業的に有利に製造することができる。
2. 従来の製造法に比べて高純度のアントラセンジエーテルを、高収率で製造することができる。
3. さらに、第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下に反応を行うことによりエーテル化反応が速やかに進行し、副生成物の生成が押えられる等の好ましい効果が得られ、また、臭化ブチル等のハロゲン化アルキルの場合には、有機溶媒を使わずに反応させることができる。

請求の範囲

1. エーテル化剤と 9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を反応させてアントラセンジエーテルを製造するにあたり、エーテル化剤を含有する有機溶媒に、9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させることを特徴とする、次式 (1)



(式中、R はアルキル基、アリル基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R⁵ 及び R⁶ はエーテル化に対して不活性な置換基であり、m 及び n は 0 ～ 4 の整数を表す。) で表されるアントラセンジエーテルの製造方法。

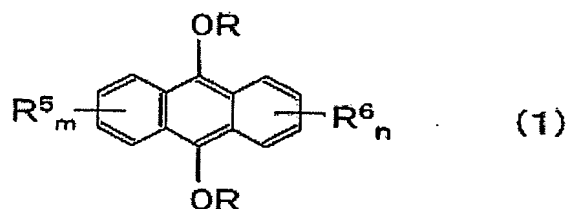
2. エーテル化剤が、硫酸ジアルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール又はハロゲン化アリルから選ばれたものである請求項 1 に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

3. 有機溶媒が極性溶媒から選ばれたものである請求項 1 又は 2 に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

4. 極性溶媒が非プロトン性極性溶媒から選ばれたものである請求項 3 に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

5. エーテル化剤と 9, 10-アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を反応させてアントラセンジエーテルを製造するにあたり、第 4 級アンモニウム化合物又は第 4 級ホスホニウム化合物の存在下、エーテル化剤を含有する

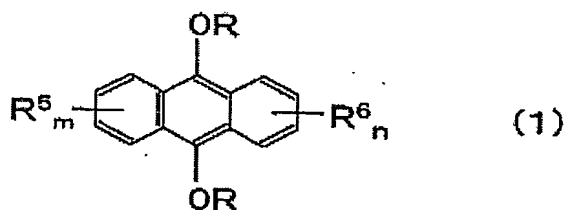
有機溶媒と、9，10－アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体とを混合して反応させることを特徴とする、次式（1）



(式中、Rはアルキル基、アリル基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、 R^5 及び R^6 はエーテル化に対して不活性な置換基であり、m及びnは0～4の整数を表す。)で表されるアントラセンジエーテルの製造方法。

6. エーテル化剤を含有する有機溶媒に、9，10－アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させる請求項5に記載のアントラセンジエーテルの製造方法。

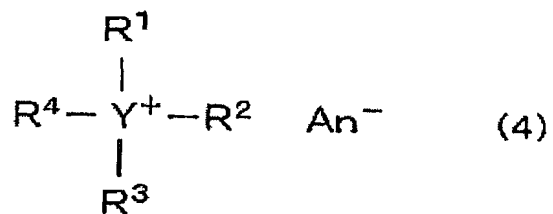
7. エーテル化剤と9，10－アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を反応させてアントラセンジエーテルを製造するにあたり、第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物の存在下、ハロゲン化アルキルに、9，10－アントラセンジオール化合物のアルカリ塩を含有する水性媒体を添加して反応させることを特徴とする、次式（1）



(式中、Rはアルキル基、アリル基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、 R^5 及び R^6 はエーテル化に対して不活性な置換基であり、m及びnは0～4の整数を表す。)で表される

アントラセンジエーテルの製造方法。

8. 第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物として、下式(4)



(式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに独立的にそれぞれ低分子又は高分子の有機基、殊に置換されていないか又は置換されているアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、 Y は窒素原子又はりん原子であり、そして An^- は陰イオンである)で表される第4級アンモニウム化合物又は第4級ホスホニウム化合物を使う請求項5、6又は7に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/2/13314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C41/16, C07C43/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C41/16, C07C43/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-344704 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), & WO 00/44700 A1	1-8
A	JP 2000-119208 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2003 (07.03.03)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C41/16, C07C43/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C41/16, C07C43/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-344704 A (日本化薬株式会社) 2000. 12. 12 & WO 00/44700 A1	1 ~ 8
A	JP 2000-119208 A (住友化学工業株式会社) 2000. 04. 25 (ファミリーなし)	1 ~ 8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 03. 03

国際調査報告の発送日

25 03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443